



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

|   |           |   |
|---|-----------|---|
| <b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b><br><b>A61K 7/06</b>  | <b>A1</b> | <b>(11) Numéro de publication internationale: WO 99/63955</b><br><b>(43) Date de publication internationale: 16 décembre 1999 (16.12.99)</b>  |
| <b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/01347<br><b>(22) Date de dépôt international:</b> 8 juin 1999 (08.06.99)<br><b>(30) Données relatives à la priorité:</b><br>98/07376 11 juin 1998 (11.06.98) FR<br><b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).<br><b>(72) Inventeurs; et</b><br><b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> ROLLAT-CORVOL, Isabelle [FR/FR]; 48, rue de Bellevue, F-92100 Boulogne-Billancourt (FR). SAMAIN, Henri [FR/FR]; 14, rue du Coteau, F-91570 Bièvres (FR).<br><b>(74) Mandataire:</b> MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal / D.P.I., 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).  |           | <b>(81) Etats désignés:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).<br><br><b>Publiée</b><br><i>Avec rapport de recherche internationale.<br/>           Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i> |
| <b>(54) Title:</b> COSMETIC COMPOSITION COMPRISING AT LEAST A TACKY POLYMER AND AT LEAST A FIXING POLYMER<br><b>(54) Titre:</b> COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE COLLANT ET AU MOINS UN POLYMERE FIXANT<br><b>(57) Abstract</b><br><p>The invention concerns a cosmetic composition for keratinous fibres such as hair comprising, in a cosmetically acceptable medium, at least a tacky polymer with glass transition temperature (T<sub>g</sub>) less than 20 °C and at least a fixing polymer with glass transition temperature higher than 15 °C. The invention also concerns a method for treating keratinous fibres such as hair, in particular a method for setting and/or maintaining hairstyle, using said composition and the use of said composition in or for making a cosmetic hairstyling formulation.</p> <b>(57) Abrégé</b><br><p>L'invention a pour objet une composition cosmétique pour les fibres kératiniques telles que les cheveux comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère collant de température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) inférieure à 20 °C et au moins un polymère fixant de température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) supérieure à 15 °C. Elle vise également un procédé de traitement des fibres kératiniques telles que les cheveux, en particulier un procédé de fixation et/ou de maintien de la coiffure, mettant en oeuvre ladite composition ainsi que l'utilisation de cette composition dans ou pour la fabrication d'une formulation cosmétique de coiffage.</p> |           |   |

### **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   |    |  | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | ML | Mali                                     | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MN | Mongolie                                 | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MR | Mauritanie                               | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MW | Malawi                                   | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | MX | Mexique                                  | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NE | Niger                                    | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NL | Pays-Bas                                 | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NO | Norvège                                  | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | NZ | Nouvelle-Zélande                         |    |                       |
| CM | Cameroun                  |    |   | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CN | Chine                     | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | KZ | Kazakstan                                     | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DK | Danemark                  | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| EE | Estonie                   | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |

## COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT AU MOINS UN POLYMERE COLLANT ET AU MOINS UN POLYMERE FIXANT

L'invention a pour objet une composition cosmétique pour les fibres kératiniques  
5 telles que les cheveux comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable,  
au moins un polymère collant de température de transition vitreuse inférieure à  
20°C et au moins un polymère fixant de température de transition vitreuse supé-  
rieure à 15°C. Elle vise également un procédé de traitement des fibres kératini-  
ques telles que les cheveux, en particulier un procédé de fixation et/ou de main-  
10 tien de la coiffure, mettant en œuvre ladite composition ainsi que l'utilisation de  
cette composition dans ou pour la fabrication d'une formulation cosmétique de  
coiffage.

Au sens de la présente invention, on entend par "fibres kératiniques", les che-  
15 veux, les cils et les sourcils et par "polymère collant", un polymère qui, après ap-  
plication par pression sur un polymère identique, résiste à une tentative de sépa-  
ration.

La fixation de la coiffure est un élément important du coiffage qui consiste à  
20 maintenir la mise en forme déjà réalisée ou à mettre en forme les cheveux et à  
les fixer simultanément. On entend par "polymère fixant", un polymère qui main-  
tient en forme les cheveux ou qui permet de mettre en forme les cheveux et de  
les fixer simultanément.

25 Les produits capillaires pour la mise en forme et/ou le maintien de la coiffure les  
plus répandus sur le marché de la cosmétique sont des compositions à pulvériser  
essentiellement constituées d'une solution le plus souvent alcoolique ou aqueuse  
et d'un ou plusieurs matériaux, généralement des résines polymères, dont la  
fonction est de former des soudures entre les cheveux, appelés encore matériaux  
30 fixants, en mélange avec divers adjuvants cosmétiques. Cette solution est géné-  
ralement conditionnée soit dans un récipient aérosol approprié mis sous pression  
à l'aide d'un propulseur, soit dans un flacon pompe.

On connaît également les gels ou les mousses de coiffage qui sont généralement appliqués sur les cheveux mouillés avant de faire un brushing ou une mise en plis. A la différence des laques aérosols classiques, ces compositions présentent l'inconvénient de ne pas permettre la fixation des cheveux dans une forme déjà réalisée. En effet, ces compositions sont essentiellement aqueuses et leur application mouille les cheveux et ne peut donc maintenir la forme initiale de la coiffure. Pour mettre en forme et fixer la coiffure, on doit donc ensuite effectuer un brushing ou un séchage.

10

La plupart des compositions de l'état de la technique présentent le même inconvénient de ne pas fixer ou maintenir la coiffure suffisamment durablement. Ainsi, la forme donnée initialement à la coiffure s'estompe progressivement au cours de la journée, et ceci d'autant plus vite d'ailleurs que la personne est en mouvement. En conséquence, il est souvent nécessaire de recommencer l'ensemble des opérations de coiffage et de fixation si l'on souhaite retrouver la coiffure initiale.

15

On recherche donc des compositions de coiffage qui procurent un effet de fixation et de maintien suffisamment forts pour que la coiffure résiste convenablement dans le temps aux diverses sollicitations.

20

Enfin, les compositions destinées à la fixation de la coiffure présentent parfois l'inconvénient d'altérer les propriétés cosmétiques des cheveux. Ainsi, les cheveux peuvent devenir rêches, difficiles à démêler, perdre leur toucher et leur aspect agréables. On recherche donc des compositions coiffantes procurant de bonnes propriétés cosmétiques, notamment en terme de démêlage, de douceur et de toucher.

25

Il existe donc un besoin de trouver des compositions cosmétiques, notamment pour le coiffage, qui ne présentent pas l'ensemble des inconvénients indiqués ci-dessus.

30

De manière surprenante et inattendue, la Demanderesse a découvert que lorsque l'on associe des polymères collants, en particulier des polyesters sulfoniques ramifiés ou des polymères d'ester (méth)-acrylique, avec certains polymères  
5 fixants, il est possible d'obtenir des compositions cosmétiques répondant aux exigences exprimées ci-dessus.

L'invention a donc pour objet une composition cosmétique pour les fibres kératiniques telles que les cheveux comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère collant de température de transition vitreuse (Tg)  
10 inférieure à 20°C et au moins un polymère fixant de température de transition vitreuse (Tg) supérieure à 15°C.

De manière avantageuse, on choisit un polymère collant présentant un profil de  
15 décollement défini par au moins une force maximale de décollement  $F_{\max} > 3$  Newton, et de préférence supérieure à 5N.

Plus avantageusement encore, le profil de décollement est défini en outre par une énergie de séparation  $E_{s(M/V)}$  du matériau mis en contact avec une surface en  
20 verre, inférieure à 300  $\mu\text{J}$ , lorsque la température de transition vitreuse du polymère collant est inférieure à -15°C.

La force maximale de décollement  $F_{\max}$  est la force maximale de traction, mesurée à l'aide d'un extensomètre, nécessaire pour décoller les surfaces de 38  $\text{mm}^2$ ,  
25 respectives de deux supports (A) et (B), rigides, inertes, non-absorbants, placés en regard l'un de l'autre ; lesdites surfaces étant enduites préalablement par le polymère collant préalablement dissous à 5% dans un solvant aqueux, hydroalcoolique ou alcoolique, à raison de 1  $\text{mg}/\text{mm}^2$ , séchées pendant 24 heures à 22°C sous une humidité relative de 50%, puis soumises pendant 20 secondes à  
30 une compression de 3 Newton et enfin soumises pendant 30 secondes à une traction de vitesse 20 mm/minute.

Avantageusement, on utilise des supports (A) et (B) constitués de polyéthylène, de polypropylène, d'alliage métallique ou de verre.

L'énergie de séparation  $E_{s(M/V)}$  est l'énergie fournie par l'extensomètre pour effectuer la séparation des surfaces respectives de 38 mm<sup>2</sup>, de deux supports (C) et (D), rigides, inertes, non absorbants et placés en regard l'un de l'autre ; l'un desdits supports étant constitué de verre poli et l'autre desdits supports étant de nature identique à celle des supports (A) et (B) tels que définis dans la revendication 2 ou 3 et dont la surface est enduite préalablement par le polymère collant préalablement dissous à 5% dans un solvant aqueux, hydroalcoolique ou alcoolique, à raison de 1 mg/mm<sup>2</sup>, séchées pendant 24 heures à 22°C sous une humidité relative de 50%, les deux surfaces desdits supports (C) et (D) étant soumises pendant 20 secondes à une compression de 3 Newton et enfin soumises pendant 30 secondes à une traction de vitesse 20 mm/minute.

15

L'énergie de séparation  $E_{s(M/V)}$  est un travail qui peut être calculé au moyen de la formule suivante :

$$\int_{x_{s1} + 0,05}^{x_{s2}} F(x) dx$$

20 où  $F(x)$  est la force nécessaire pour produire un déplacement (x) ;

$x_{s1}$  est le déplacement (exprimé en millimètres) produit par la force de traction maximale ;

$x_{s2}$  où le déplacement (exprimé en millimètres) produit par la force de traction permettant la séparation totale des deux surfaces des supports (C) et (D) .

25

De préférence, on choisira un polymère collant tel que la force maximale de décollement  $F_{max}$  soit supérieure à 5 Newton et/ou tel que sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ) soit inférieure à 20°C. Si la  $T_g$  du polymère est inférieure à -15°C, il devra préférentiellement avoir en plus une énergie de séparation  $E_{s(M/V)}$  inférieure à 300 µJ.

30

La concentration relative en poids en polymère collant dans la composition est en général supérieure à 0,01 %, plus préférentiellement supérieure à 0,1%, et plus préférentiellement encore supérieure à 0,5%.

- 5 Selon un premier mode de réalisation avantageux de la présente invention, on choisit, comme polymère collant, un polymère sulfonique ramifié ou un polymère polymères d'ester (méth)-acrylique.

Avantageusement, on choisit un polymère fixant qui présente une température de  
10 transition vitreuse (Tg) supérieure à 25°C.

Conformément à l'invention, la concentration relative en poids en polymère fixant dans la composition est en général supérieure à 0,01 %, et de préférence supérieure à 0,1%.

15

Une forme particulièrement préférée du polyester sulfonique ramifié est celle obtenue par polymérisation de:

- (i) au moins un acide dicarboxylique difonctionnel ne portant pas de fonction sulfonique;
- 20 (ii) au moins un monomère difonctionnel portant au moins une fonction sulfonique, le ou les groupements fonctionnels étant choisis dans le groupe comprenant les groupements hydroxyle, carboxyle et amino;
- (iii) au moins un diol ou un mélange de diol (s) et de diamine (s);
- (iv) éventuellement un monomère difonctionnel choisi dans le groupe  
25 comprenant les hydroxyacides carboxyliques, les aminoacides carboxyliques et leurs mélanges;
- (v) au moins un réactif multifonctionnel portant au moins trois groupements fonctionnels choisis dans le groupe comprenant les groupements amino, alcool et acide carboxylique.

30

Une telle polymérisation peut être effectuée à partir de:

- (i) au moins un acide dicarboxylique difonctionnel ne portant pas de fonction sulfonique;
- (ii) 2 à 15 % relatif en mole de monomère difonctionnel portant au moins une fonction sulfonique;
- 5 (iii) au moins un diol ou un mélange de diol (s) et de diamine (s);
- (iv) 0 à 40 % relatif en mole du monomère difonctionnel choisi dans le groupe comprenant les hydroxyacides carboxyliques, les aminoacides carboxyliques et leurs mélanges;
- (v) 0,1 à 40 % relatif en mole du réactif multifonctionnel portant au
- 10 moins trois groupements fonctionnels réactifs.

Les polymères sulfoniques ramifiés contiennent de préférence des proportions substantiellement égales, en nombre d'équivalents, d'une part, en fonctions acide carboxylique et d'autre part, en fonctions diol et/ou diol et diamine.

15

L'acide dicarboxylique difonctionnel (i) est de préférence choisi dans le groupe comprenant les acides aliphatiques dicarboxyliques, les acides alicycliques dicarboxyliques, des acides aromatiques dicarboxyliques ou un mélange de ceux-ci et plus particulièrement dans le groupe comprenant l'acide 1,4 - cyclohexane-

20 dioïque, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide azelaïque, acide sebacique, l'acide fumarique, l'acide maléïque, l'acide 1,3 - cyclohexane-

dioïque, l'acide phtalique, l'acide téréphtaltique et l'acide isophtalique ou leurs mélanges.

25 Le monomère difonctionnel (ii) tel que défini ci-dessus est de préférence choisi dans le groupe comprenant les acides dicarboxyliques, les esters d'acide dicarboxylique, les glycols et les hydroxyacides contenant, chacun, au moins un groupement métal sulfonate.

30 Le diol (iii) est de préférence choisi dans le groupe comprenant les alcanediols et les polyalkylènediols et plus particulièrement dans le groupe comprenant l'éthy-



lène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol et le polypropylène glycol.

La diamine (iii) peut être choisie dans le groupe comprenant les alcanediamines et les polyalkylènediamines.

Le réactif multifonctionnel (v) est choisi de préférence dans le groupe comprenant le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, l'anhydride trimellitique, l'érythritol, le threitol, le dipentaérythritol, le dianhydride pyromellitique et l'acide diméthylpropionique.

Les polymères sulfoniques ramifiés particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les demandes de brevets WO 95/181 91, WO 97/082 61 et WO 97/208 99.

15

Conformément à l'invention, on choisit avantageusement, comme polymère sulfonique ramifié, le polymère AQ 1350 commercialisé par la Société Eastman. Ce polymère AQ 1350 est défini par:

- une température de transition vitreuse donnée par le fournisseur égale à 0°C;
- une force maximale de décollement Fmax égale à 25N.

20

Selon un deuxième mode de réalisation avantageux des compositions conformes à l'invention, on utilise, comme polymère collant, un polymère d'ester (méth)-acrylique.

25

Les polymères collants d'ester (méth)-acrylique utilisés conformément à l'invention comprennent avantageusement:

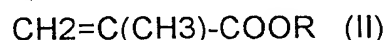
- (a) de 9 à 99% en poids d'un monomère d'ester (méth)-acrylique par rapport au poids total du polymère;
- (b) jusqu'à 90% de comonomère(s);

30

(c) de 1 à 10 % d'un monomère vinylidène contenant un groupement carboxyle ou hydroxyle.

Le monomère d'ester (méth)-acrylique (a) répond généralement à la formule (I)

5 ou (II):



dans lesquelles R représente un alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{18}$ , un alkoxyalkyle en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_8$ , un alkylthioalkyle en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_8$  ou un cyanoalkyle en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_8$ . A titre d'exemple, le monomère (a) peut être choisi dans le groupe comprenant l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de décyle, le méthoxycrylate, l'éthoxycrylate, l'acrylate de méthylthiométhyle et l'acrylate de cyano-  
propyle.

15

Le comonomère (b) peut contenir un ou plusieurs groupes vinylidène ayant des groupes  $\text{CH}_2=\text{C}$  terminaux, tels que:

- les esters acryliques ou méthacryliques, comme le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-butyle, l'éthacrylate de méthyle,
- 20 - les halogénures de vinyle tel que le chlorure de vinyle;
- les esters de vinyle et d'allyle tels que l'acétate de vinyle, le butyrate de vinyle, le chloroacétate de vinyle;
- les vinyliques aromatiques tels que le styrène, le vinyltoluène, le chlorométhylstyrène, le vinylnaphtalène; et
- 25 - les nitriles vinyliques tels que l'acrylonitrile ou le méthacrylonitrile.

Parmi les monomères vinylidène contenant des groupement hydroxyles (c), on peut citer les monomères acrylates à groupement hydroxyle terminal, tel que l'hydroxyéthyle acrylate, l'hydroxyéthyle méthacrylate, l'hydroxypropyle acrylate, l'hydroxyéthyle méthacrylate, l'hydroxybutyle acrylate ou encore certains dérivés hydroxyméthylés d'acrylamide diacétone, par exemple, le N-méthylol acrylamide,

30

le N-méthylol maléamide, le N-propanolacrylamide, le N-méthylol méthacrylamide, le N-méthylol-p-vinyl benzamide.

Parmi les monomères vinyldène contenant des groupement carboxyles (c), on peut citer par exemple l'acide acrylique ou méthacrylique, l'acide itaconique,  
5 l'acide citraconique, l'acide maléique.

Les polymères collants d'ester (méth)-acrylique particulièrement visés par la présente invention sont ceux décrits dans les brevets US 5 234 627 et US 4 007 147.

10

Conformément à l'invention, on choisit avantageusement comme polymère polymères d'ester (méth)-acrylique, le polymère Hycar 26 120 commercialisé par la Société Goodrich. Ce polymère Hycar 26 120 est défini par:

- une température de transition vitreuse donnée par le fournisseur  
15 égale à  $-10^{\circ}\text{C}$ ;
- une force maximale de décollement  $F_{\text{max}}$  égale à 6,25N.

Le polymère fixant est généralement choisi parmi les polymères fixants anionique, cationique, amphotère, non ionique et leurs mélanges.

20

Ces polymères fixants peuvent être utilisés sous forme solubilisée ou encore sous forme de dispersion de particules solides de polymère.

En tant que polymère fixant cationique, on choisit préférentiellement les polymères  
25 comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et environ 5.000.000 et de préférence entre 1000 et 3.000.000.

30 En tant que polymères fixants anioniques, on préfère les polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire moyen en poids compris entre environ 500 et 5.000.000.

En tant que polymères fixants amphotères, on choisit préférentiellement les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins une fonction basique, en particulier un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes; B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné; ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

En tant que polymères fixants non ioniques, on choisit avantageusement les polyuréthannes.

Parmi les polymères fixants utilisés sous forme solubilisée, on utilisera de préférence les polymères choisis dans le groupe comprenant les polymères acryliques siliconés, les polymères à base de monomère vinyl pyrrolidone et vinyl caprolactame.

Parmi les polymères fixants se présentant sous la forme d'une dispersion, on utilisera de préférence ceux comprenant des monomères acryliques ou métacryliques et leurs esters ou encore ceux comprenant des monomères styrène.

La composition peut se présenter sous forme vaporisable, de mousse, de gel ou de lotion et le véhicule cosmétiquement acceptable peut être constitué par un solvant approprié, auquel sont ajoutés des additifs tels que des agents gélifiants ou des agents moussants. En général, le solvant est choisi parmi l'eau, les al-

cools ou un mélange hydroalcoolique.

Les compositions peuvent contenir, en outre, une quantité appropriée de propulseurs tels que des gaz comprimés ou liquéfiés usuels, de préférence l'air, le gaz carbonique ou l'azote comprimés, ou encore un gaz soluble ou non dans la composition tel que le diméthyl éther, les hydrocarbures fluorés ou non et leurs mélanges.

L'invention a également pour objet un dispositif aérosol constitué par un récipient contenant une composition aérosol constituée par d'une part une phase liquide (ou jus) contenant au moins une composition conforme à l'invention dans un solvant approprié et un propulseur ainsi qu'un moyen de distribution de ladite composition aérosol.

Encore un autre objet de l'invention est un procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier des cheveux, caractérisé en ce qu'on applique sur lesdites fibres la composition conforme à l'invention, avant ou après la mise en forme de la coiffure.

La composition conforme à l'invention est généralement utilisée dans ou pour la fabrication d'une formulation cosmétique de coiffage.

Les exemples ci-après permettent d'illustrer l'invention sans toutefois chercher à en limiter la portée. On utilisera les polymères indiqués ci-après:

25

Amphomer

Copolymère octylacrylamide /acrylate/  
butylaminoéthyl/méthacrylate commercialisé par National Starch

Polymer LO-21 DRY

Poly diméthyl / méthyl siloxane à groupements propyl thio-3 acrylate de méthyle / méthacrylate de méthyle / acide

|                |  |
|----------------|--|
|                | méthacrylique commercialisé par 3M                                 |
| Luviskol VA64P | Polyvinylpyrrolidone commercialisé par BASF                        |
| Uramul SC 132  | Latex copolymère acrylique commercialisé par DMS RESINS; Tg = 50°C |
| AQ 1350        | Polyester sulfonique ramifié commercialisé par la Société Eastman  |

#### EXEMPLES:

- 5 On compare ci-après des compositions conformes à l'invention comprenant une association d'un polymère sulfonique ramifié et d'un polymère fixant avec des compositions conformes à l'art antérieur contenant soit le polymère sulfonique ramifié seul, soit le polymère fixant seul.

#### Exemple 1 (comparatif):

10

On réalise des tests sensoriels pour comparer la performance de compositions conformes à l'invention et de compositions conformes à l'art antérieur. La comparaison porte sur la tenue dans le temps et sous contrainte de la coiffure.

- 15 Pour cela, on réalise 3 compositions conformes à l'invention et 4 compositions conformes à l'art antérieur. On applique ces compositions sur des perruques de cheveux naturels. Puis, on évalue la tenue de la forme de la perruque et le retour de la forme des perruques après agitation.

- 20 Composition 1 (invention):

|   |                             |                            |        |
|---|-----------------------------|----------------------------|--------|
|   | AQ 1350                     |                            | 4 g    |
|   | Amphomer                    |                            | 2 g    |
|   | Eau                         |                            | 75 g   |
|   | 2 Amino-2-méthyl-1-propanol | qs neutralisation Amphomer | 0,37 g |
| 5 | Alcool                      | qs                         | 100 g  |

## Composition 2 (invention):

|    |  |    |       |
|----|--|----|-------|
|    | AQ 1350  |    | 4 g   |
| 10 | Polymère LO-21 DRY préalablement neutralisé à 90 % |    | 2 g   |
|    | Eau  |    | 75 g  |
|    | Alcool   | qs | 100 g |

## Composition 3 (invention):

|    |                  |    |       |
|----|------------------|----|-------|
| 15 | AQ 1350          |    | 4 g   |
|    | LUVISKOL VA 64 P |    | 2 g   |
|    | Eau              |    | 75 g  |
|    | Alcool           | qs | 100 g |

20

## Composition 4 (art antérieur- polyester sulfonique ramifié seul):

|    |         |    |       |
|----|---------|----|-------|
|    | AQ 1350 |    | 6 g   |
|    | Eau     |    | 75 g  |
| 25 | Alcool  | qs | 100 g |

## Composition 5 (art antérieur- polymère fixant seul):

|    |                             |                            |        |
|----|-----------------------------|----------------------------|--------|
|    | Amphomer                    |                            | 6 g    |
| 30 | Eau                         |                            | 75 g   |
|    | 2 Amino 2 méthyl 1 propanol | qs neutralisation Amphomer | 1,09 g |
|    | Alcool                      | qs                         | 100 g  |

Composition 6 (art antérieur- polymère fixant seul):

|   |  |       |
|---|--|-------|
|   | Polymer LO-21 DRY préalablement neutralisé à 90% | 6 g   |
| 5 | Eau  | 75 g  |
|   | Alcool qs  | 100 g |

Composition 7 (art antérieur- polymère fixant seul):

|    |                  |       |
|----|------------------|-------|
| 10 | LUVISKOL VA 64 P | 6 g   |
|    | Eau              | 75 g  |
|    | Alcool qs        | 100 g |

15 On introduit chacune des compositions dans un flacon pompe. On pulvérise 3 grammes de chaque composition sur une perruque de cheveux de 20 cm de longueur préalablement shampooinée et essorée. On laisse sécher pendant 4 heures et on retourne la perruque.

20 On agite la perruque au moyen d'une rotation alternative pendant 2 heures. On compare la forme finale de la chevelure avec la forme qu'elle avait avant agitation et on estime la tenue de la forme. On utilise la notation de 0 à 5:

25 - 0 traduit une très mauvaise tenue de la forme et une coiffure entièrement affaissée.

- 5 traduit une excellente tenue et une coiffure restée intacte et volumineuse en dépit de l'agitation.

30 On démêle ensuite les perruques et on les secoue à nouveau pendant 20 secondes. On estime le retour de la forme de la coiffure lorsqu'elle a subi toutes ces opérations. On utilise la même grille de notation allant de 0 à 5.



Le tableau 1 résume les résultats.

Tableau 1

| Composition     | Tenue de la forme après agitation | Retour de la forme après agitation et démêlage |
|-----------------|-----------------------------------|--|
| 1               | 3,25                              | 2,5  |
| 2               | 4,0                               | 4,0  |
| 3               | 4,5                               | 4,25   |
| 4               | 2,0                               | 4,0  |
| 5               | 3,75                              | 0,75   |
| 6               | 3,5                               | 1,0  |
| 7               | 2,0                               | 0,75   |
| sans traitement | 0                                 | 0,5  |

Le tableau 1 montre que les compositions conformes à l'invention et comprenant l'association de polymères procurent de meilleurs résultats en terme de tenue de la forme après agitation et de retour de la forme après agitation et démêlage que les compositions conformes à l'art antérieur.

#### Exemple 2:

10

On réalise une composition 8 conforme à l'invention et on estime la tenue de la coiffure ainsi que certaines propriétés cosmétiques.

Composition 8 (invention):

15

|               |       |
|---------------|-------|
| AQ 1350       | 4g    |
| URAMUL SC 132 | 0,5 g |
| Eau qs        | 100 g |

On prend une perruque de 20 g de cheveux naturels, on applique 2,5 grammes de la composition 8 sur les cheveux et on laisse sécher.

On observe que les cheveux présentent un très bon maintien. Le démêlage est facile et la chevelure présente un bon toucher après démêlage.

25

## REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique pour les fibres kératiniques telles que les cheveux,  
5 caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un polymère collant de température de transition vitreuse (Tg) inférieure à 20°C et au moins un polymère fixant de température de transition vitreuse (Tg) supérieure à 15°C.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère collant présente un profil de décollement défini par au moins une force maximale de décollement  $F_{\max} > 3$  Newton, et de préférence supérieure à 5N.
- 3 Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que, lorsque la  
15 température de transition vitreuse du polymère collant est inférieure à -15°C, le profil de décollement est en outre défini par une énergie de séparation  $E_{s(M/V)}$  du matériau mis en contact avec une surface en verre, inférieure à 300  $\mu$ J.
4. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que  $F_{\max}$  est la  
20 force maximale de traction, mesurée à l'aide d'un extensomètre, nécessaire pour décoller les surfaces de 38 mm<sup>2</sup>, respectives de deux supports (A) et (B), rigides, inertes, non absorbants, placés en regard l'un de l'autre ; lesdites surfaces étant enduites préalablement par le polymère collant préalablement dissous à 5% dans un solvant aqueux, hydroalcoolique ou alcoolique, à raison de 1 mg/mm<sup>2</sup>, sé-  
25 chées pendant 24 heures à 22°C sous une humidité relative de 50 %, puis soumises pendant 20 secondes à une compression de 3 Newton et enfin soumises pendant 30 secondes à une traction de vitesse 20 mm/minute.
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les supports  
30 (A) et (B) sont constitués de polyéthylène, de polypropylène, d'alliage métallique ou de verre.

6. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que  $E_{s(M/V)}$  est l'énergie fournie par l'extensomètre pour effectuer la séparation des surfaces respectives de 38 mm<sup>2</sup>, de deux supports (C) et (D), rigides, inertes, non absorbants et placés en regard l'un de l'autre ; l'un desdits supports étant constitué de  
 5 verre poli et l'autre desdits supports étant de nature identique à celle des supports (A) et (B) tels que définis dans la revendication 4 ou 5 et dont la surface est enduite préalablement par le polymère collant préalablement dissous à 5% dans un solvant aqueux, hydroalcoolique ou alcoolique, à raison de 1 mg/mm<sup>2</sup>, séchées pendant 24 heures à 22°C sous une humidité relative de 50%, les deux  
 10 surfaces desdits supports (C) et (D) étant soumises pendant 20 secondes à une compression de 3 Newton et enfin soumises pendant 30 secondes à une traction de vitesse 20 mm/minute.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que  $E_{s(M/V)}$  est le  
 15 travail calculé au moyen de la formule suivante :

$$\int_{x_{s1} + 0,05}^{x_{s2}} F(x) dx$$

où  $F(x)$  est la force nécessaire pour produire un déplacement (x) ;

$x_{s1}$  est le déplacement (exprimé en millimètres) produit par la force de traction  
 20 maximale ;

$x_{s2}$  où le déplacement (exprimé en millimètres) produit par la force de traction permettant la séparation totale des deux surfaces des supports (C) et (D) .

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caracté-  
 25 risée par le fait que le polymère collant est un polyester sulfonique ramifié ou un polymère polymères d'ester (méth)-acrylique.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caracté-  
 risée par le fait que la concentration relative en poids en polymère collant dans la  
 30 composition est supérieure à 0,01 %, de préférence supérieure à 0,1%, et plus préférentiellement encore supérieure à 0,5 %.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère fixant présente une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) supérieure à 25°C.

5

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la concentration relative en poids en polymère fixant dans la composition est supérieure à 0,01 %, et de préférence supérieure à 0,1 %.

10 12. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le polyester sulfonique ramifié est formé par polymérisation de:

(i) au moins un acide dicarboxylique difonctionnel ne portant pas de fonction sulfonique;

15 (ii) au moins un monomère difonctionnel portant au moins une fonction sulfonique, le ou les groupements fonctionnels étant choisis dans le groupe comprenant les groupements hydroxyle, carboxyle et amino;

(iii) au moins un diol ou un mélange de diol (s) et de diamine (s);

20 (iv) éventuellement un monomère difonctionnel choisi dans le groupe comprenant les hydroxyacides carboxyliques, les aminoacides carboxyliques et leurs mélanges;

(v) au moins un réactif multifonctionnel portant au moins trois groupements fonctionnels choisis dans le groupe comprenant les groupements amino, alcool et acide carboxylique.

25 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que la polymérisation est effectuée à partir de:

(i) au moins un acide dicarboxylique difonctionnel ne portant pas de fonction sulfonique;

30 (ii) 2 à 15 % relatif en mole de monomère difonctionnel portant au moins une fonction sulfonique;

(iii) au moins un diol ou un mélange de diol (s) et de diamine (s);

- (iv) 0 à 40 % relatif en mole du monomère difonctionnel choisi dans le groupe comprenant les hydroxyacides carboxyliques, les aminoacides carboxyliques et leurs mélanges;
- (v) 0,1 à 40 % relatif en mole du réactif multifonctionnel portant au moins trois groupements fonctionnels réactifs.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 ou 13, caractérisée par le fait que le polymère sulfonique ramifié contient des proportions substantiellement égales, en nombre d'équivalents, d'une part de fonctions acide carboxylique et d'autre part de fonctions diol et/ou diol et diamine.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que l'acide dicarboxylique difonctionnel (i) est choisi dans le groupe comprenant les acides aliphatiques dicarboxyliques, les acides alicycliques dicarboxyliques, des acides aromatiques dicarboxyliques.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que l'acide dicarboxylique difonctionnel (i) est choisi dans le groupe comprenant l'acide 1,4 - cyclohexanedioïque, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide azelaïque, l'acide sebacique, l'acide fumarique, l'acide maléïque, l'acide 1,3 - cyclohexanedioïque, l'acide phtalique, l'acide téréphtaltique et l'acide isophtalique et un mélange de ceux-ci.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que le monomère difonctionnel (ii) est choisi dans le groupe comprenant les acides dicarboxyliques, les esters d'acide dicarboxylique, les glycols et les hydroxyacides contenant, chacun, au moins un groupement métal sulfonate.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que le diol (iii) est choisi dans le groupe comprenant les alcanediols et les polyalkylènediols.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le diol (iii) est choisi dans le groupe comprenant l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol et le polypropylène glycol.

5 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que la diamine (iii) est choisie dans le groupe comprenant les alcanediamines et les polyalkylènediamines.

10 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait que le réactif multifonctionnel (v) est choisi dans le groupe comprenant le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, l'anhydride trimellitique, l'érythritol, le threitol, le dipentaérythritol, le dianhydride pyromellitique et l'acide diméthylpropionique.

15 22. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le polymère d'ester (méth)-acrylique comprend avantageusement:

- (a) de 9 à 99% en poids d'un monomère d'ester (méth)-acrylique par rapport au poids total du polymère;
- (b) jusqu'à 90% de comonomère;
- 20 (c) de 1 à 10 % d'un monomère vinylidène contenant un groupement carboxyle ou hydroxyle.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère fixant est choisi parmi les polymères fixants anionique, cationique, amphotère, non ionique et leurs mélanges.

25

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que les polymères fixants se présentent sous forme solubilisée ou sous forme de dispersion de particules solides de polymère.

30

25. Composition selon la revendication 24, caractérisée en ce que les polymères fixants cationiques sont choisis parmi les polymères comportant des groupe-

ments amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire faisant partie de la chaîne polymère ou directement reliés à celle-ci, et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et environ 5.000.000 et de préférence entre 1000 et 3.000.000.

5

26. Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce que les polymères fixants anioniques sont des polymères comportant des groupements dérivés d'acide carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ont un poids moléculaire moyen en poids compris entre environ 500 et 5.000.000.

10

27. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que les polymères fixants sont des polymères amphotères choisis parmi les polymères comportant des motifs B et C répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où B désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins une fonction basique, en particulier un atome d'azote basique et C désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien B et C peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes; B et C peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné; ou bien B et C font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

15

20

25

28. Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce que les polymères fixants non ioniques sont des polyuréthannes.

30

29. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère fixant est un polymère hydrosoluble choisi dans le groupe comprenant les polymères acryliques siliconés, les polymères à base de monomère vinyl pyrrolidone



et vinyl caprolactame.

30. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère fixant est un polymère dispersé à base de monomères acryliques ou méthacryliques et leurs esters et un polymères à base de monomères styrène.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une composition vaporisable, de mousse, de gel ou de lotion.

10

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le véhicule cosmétiquement acceptable est constitué par un solvant approprié, auquel peuvent être ajoutés des additifs tels que des agents gélifiants ou des agents moussants.

15

33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend un solvant choisi parmi l'eau, un alcool ou un mélange hydroalcoolique.

20 34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une quantité appropriée de propulseur constitué par les gaz comprimés ou liquéfiés usuels, de préférence l'air, le gaz carbonique ou l'azote comprimés, ou encore un gaz soluble ou non dans la composition tel que le diméthyl éther, les hydrocarbures fluorés ou non, et leurs mélanges.

25

35. Dispositif aérosol constitué par un récipient contenant une composition aérosol constituée par d'une part une phase liquide (ou jus) contenant au moins une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30 dans un solvant approprié et un propulseur ainsi qu'un moyen de distribution de ladite composition aérosol.

30

36. Procédé de traitement des fibres kératiniques, en particulier des cheveux, caractérisé en ce qu'on applique sur lesdites fibres la composition telle que définie dans les revendications 1 à 30, avant ou après la mise en forme de la coiffure.
- 5 37. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 30 dans ou pour la fabrication d'une formulation cosmétique de coiffage.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01347

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | EP 0 551 749 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 21 July 1993 (1993-07-21)<br>claims<br>---          | 1,8-37                |
| A          | US 5 441 728 A (TSAUR LIANG S ET AL)<br>15 August 1995 (1995-08-15)<br>claims<br>---                | 1,8-11,<br>22-37      |
| A          | US 5 266 303 A (MYERS GARRY L ET AL)<br>30 November 1993 (1993-11-30)<br>claims<br>---              | 1,8-19,<br>31-37      |
| A          | WO 95 00105 A (EASTMAN CHEM CO)<br>5 January 1995 (1995-01-05)<br>the whole document<br>---<br>-/-- | 1,8-19,<br>31-37      |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search:

1 October 1999

Date of mailing of the international search report

11/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 99/01347

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages      | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A          | EP 0 524 346 A (CURTIS HELENE IND INC)<br>27 January 1993 (1993-01-27)<br>claims<br>--- | 1,8-19,<br>31-37      |
| A          | WO 95 33437 A (EASTMAN CHEM CO)<br>14 December 1995 (1995-12-14)<br>claims<br>-----     | 1,8-19,<br>31-37      |

**- INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/FR 99/ 01347

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: 2-7  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
See supplementary sheet INFORMATION FOLLOW-UP PCT/ISA/210
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01347

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---------------------|--|--|
| EP 0551749 A                              | 21-07-1993          | AT 156697 T<br>AU 652303 B<br>AU 3030092 A<br>BR 9205094 A<br>CA 2085641 A,C<br>DE 69221600 D<br>DE 69221600 T<br>ES 2104859 T<br>JP 2571744 B<br>JP 5255050 A<br>KR 9616191 B<br>US 5840292 A<br>ZA 9209853 A | 15-08-1997<br>18-08-1994<br>24-06-1993<br>22-06-1993<br>21-06-1993<br>18-09-1997<br>18-12-1997<br>16-10-1997<br>16-01-1997<br>05-10-1993<br>06-12-1996<br>24-11-1998<br>20-06-1994 |
| US 5441728 A                              | 15-08-1995          | CA 2152296 A<br>EP 0688557 A   | 23-12-1995<br>27-12-1995   |
| US 5266303 A                              | 30-11-1993          | AT 176755 T<br>CA 2149425 A,C<br>DE 69323557 D<br>DE 69323557 T<br>EP 0670710 A<br>JP 8503943 T<br>MX 9306955 A<br>WO 9412148 A  | 15-03-1999<br>09-06-1994<br>25-03-1999<br>17-06-1999<br>13-09-1995<br>30-04-1996<br>31-01-1995<br>09-06-1994   |
| WO 9500105 A                              | 05-01-1995          | AU 671924 B<br>AU 7172094 A<br>CA 2165991 A<br>DE 69405745 D<br>DE 69405745 T<br>EP 0705093 A<br>JP 8511803 T<br>US 5662893 A<br>US 5674479 A<br>US 5660816 A<br>US 5853701 A                                  | 12-09-1996<br>17-01-1995<br>05-01-1995<br>23-10-1997<br>08-01-1998<br>10-04-1996<br>10-12-1996<br>02-09-1997<br>07-10-1997<br>26-08-1997<br>29-12-1998                             |
| EP 0524346 A                              | 27-01-1993          | AT 167391 T<br>AU 652008 B<br>AU 8968191 A<br>CA 2057607 A,C<br>DE 69129624 D<br>DE 69129624 T<br>ES 2119754 T<br>FI 915889 A<br>JP 6009343 A<br>MX 9102554 A<br>US 5639448 A                                  | 15-07-1998<br>11-08-1994<br>28-01-1993<br>24-01-1993<br>23-07-1998<br>07-01-1999<br>16-10-1998<br>24-01-1993<br>18-01-1994<br>01-01-1993<br>17-06-1997                             |
| WO 9533437 A                              | 14-12-1995          | US 5674479 A<br>AU 2594295 A<br>CA 2190746 A<br>CN 1149825 A<br>EP 0762866 A<br>JP 10501227 T<br>US 5853701 A  | 07-10-1997<br>04-01-1996<br>14-12-1995<br>14-05-1997<br>19-03-1997<br>03-02-1998<br>29-12-1998   |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der de Internationale No

PCT/FR 99/01347

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents        | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| A           | EP 0 551 749 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 21 juillet 1993 (1993-07-21)<br>revendications<br>--- | 1,8-37                        |
| A           | US 5 441 728 A (TSAUR LIANG S ET AL)<br>15 août 1995 (1995-08-15)<br>revendications<br>---            | 1,8-11,<br>22-37              |
| A           | US 5 266 303 A (MYERS GARRY L ET AL)<br>30 novembre 1993 (1993-11-30)<br>revendications<br>---        | 1,8-19,<br>31-37              |
| A           | WO 95 00105 A (EASTMAN CHEM CO)<br>5 janvier 1995 (1995-01-05)<br>le document en entier<br>---        | 1,8-19,<br>31-37              |
|             | ---<br>-/--   |                               |



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

1 octobre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/10/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: de Internationale No  
PCT/FR 99/01347

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A         | EP 0 524 346 A (CURTIS HELENE IND INC)<br>27 janvier 1993 (1993-01-27)<br>revendications<br>--- | 1,8-19,<br>31-37              |
| A         | WO 95 33437 A (EASTMAN CHEM CO)<br>14 décembre 1995 (1995-12-14)<br>revendications<br>-----     | 1,8-19,<br>31-37              |



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

emande internationale n°

PCT/FR 99/ 01347

## **Cadre I Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)**

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n<sup>os</sup> se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
  
2. ☒ Les revendications n<sup>os</sup> 2-7 se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:  
**Voir feuille supplémentaire SUITE DES RENSEIGNEMENTS PCT/ISA/210**
  
3. ☐ Les revendications n<sup>os</sup> sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

## **Cadre II Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)**

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
  
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
  
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n<sup>os</sup>
  
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n<sup>os</sup>

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der le Internationale No

PCT/FR 99/01347

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 0551749                                      | A | 21-07-1993             | AT 156697 T                             | 15-08-1997             |
|   |   |                        | AU 652303 B                             | 18-08-1994             |
|   |   |                        | AU 3030092 A                            | 24-06-1993             |
|   |   |                        | BR 9205094 A                            | 22-06-1993             |
|   |   |                        | CA 2085641 A,C                          | 21-06-1993             |
|   |   |                        | DE 69221600 D                           | 18-09-1997             |
|   |   |                        | DE 69221600 T                           | 18-12-1997             |
|   |   |                        | ES 2104859 T                            | 16-10-1997             |
|   |   |                        | JP 2571744 B                            | 16-01-1997             |
|   |   |                        | JP 5255050 A                            | 05-10-1993             |
|   |   |                        | KR 9616191 B                            | 06-12-1996             |
|   |   |                        | US 5840292 A                            | 24-11-1998             |
|   |   |                        | ZA 9209853 A                            | 20-06-1994             |
| US 5441728                                      | A | 15-08-1995             | CA 2152296 A                            | 23-12-1995             |
|   |   |                        | EP 0688557 A                            | 27-12-1995             |
| US 5266303                                      | A | 30-11-1993             | AT 176755 T                             | 15-03-1999             |
|   |   |                        | CA 2149425 A,C                          | 09-06-1994             |
|   |   |                        | DE 69323557 D                           | 25-03-1999             |
|   |   |                        | DE 69323557 T                           | 17-06-1999             |
|   |   |                        | EP 0670710 A                            | 13-09-1995             |
|   |   |                        | JP 8503943 T                            | 30-04-1996             |
|   |   |                        | MX 9306955 A                            | 31-01-1995             |
|   |   |                        | WO 9412148 A                            | 09-06-1994             |
| WO 9500105                                      | A | 05-01-1995             | AU 671924 B                             | 12-09-1996             |
|   |   |                        | AU 7172094 A                            | 17-01-1995             |
|   |   |                        | CA 2165991 A                            | 05-01-1995             |
|   |   |                        | DE 69405745 D                           | 23-10-1997             |
|   |   |                        | DE 69405745 T                           | 08-01-1998             |
|   |   |                        | EP 0705093 A                            | 10-04-1996             |
|   |   |                        | JP 8511803 T                            | 10-12-1996             |
|   |   |                        | US 5662893 A                            | 02-09-1997             |
|   |   |                        | US 5674479 A                            | 07-10-1997             |
|   |   |                        | US 5660816 A                            | 26-08-1997             |
|   |   |                        | US 5853701 A                            | 29-12-1998             |
| EP 0524346                                      | A | 27-01-1993             | AT 167391 T                             | 15-07-1998             |
|   |   |                        | AU 652008 B                             | 11-08-1994             |
|   |   |                        | AU 8968191 A                            | 28-01-1993             |
|   |   |                        | CA 2057607 A,C                          | 24-01-1993             |
|   |   |                        | DE 69129624 D                           | 23-07-1998             |
|   |   |                        | DE 69129624 T                           | 07-01-1999             |
|   |   |                        | ES 2119754 T                            | 16-10-1998             |
|   |   |                        | FI 915889 A                             | 24-01-1993             |
|   |   |                        | JP 6009343 A                            | 18-01-1994             |
|   |   |                        | MX 9102554 A                            | 01-01-1993             |
|   |   |                        | US 5639448 A                            | 17-06-1997             |
| WO 9533437                                      | A | 14-12-1995             | US 5674479 A                            | 07-10-1997             |
|   |   |                        | AU 2594295 A                            | 04-01-1996             |
|   |   |                        | CA 2190746 A                            | 14-12-1995             |
|   |   |                        | CN 1149825 A                            | 14-05-1997             |
|   |   |                        | EP 0762866 A                            | 19-03-1997             |
|   |   |                        | JP 10501227 T                           | 03-02-1998             |
|   |   |                        | US 5853701 A                            | 29-12-1998             |